

二维层状钙钛矿材料及其应用研究进展

韩娜, 冀婷*, 崔艳霞**, 李国辉, 张恒康, 郝玉英

太原理工大学物理与光电工程学院新型传感与智能控制教育部重点实验室, 山西 太原 030024

摘要 介绍了二维层状钙钛矿材料的晶体结构及其基本光电特性;总结了二维层状钙钛矿材料在太阳电池、发光二极管、光电探测器等领域的最新应用;指出该类材料目前存在的主要问题和发展前景,以期为高性能二维层状钙钛矿光电器件的设计和制备提供参考。

关键词 材料;二维层状钙钛矿;太阳电池;发光二极管;光电探测器

中图分类号 O472

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.070002

Research Progress of Two-Dimensional Layered Perovskite Materials and Their Applications

Han Na, Ji Ting*, Cui Yanxia**, Li Guohui, Zhang Hengkang, Hao Yuying

Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Ministry of Education, College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract The crystal structure and optoelectrical properties of two-dimensional layered perovskite materials are introduced. The latest applications of two-dimensional layered perovskite materials in the fields of solar cells, light-emitting diodes and photodetectors are summarized. The main problems and future development prospects of these materials are given, aiming to guide the design and fabrication of high performance two-dimensional layered perovskite optoelectronic devices.

Key words materials; two-dimensional layered perovskites; solar cells; light-emitting diodes; photodetectors

OCIS codes 160.5335; 230.3670; 040.5160

1 引言

近年来,有机-无机杂化钙钛矿材料因其优异的光电性能(理想的直接带隙、高的光吸收系数及长的载流子传输距离等)^[1-4]及低廉的制作成本已成为目前光电领域的明星材料,在太阳电池、光电探测器、场效应晶体管及发光二极管(LED)等领域有着光明的应用前景^[5-11]。其中,三维钙钛矿太阳电池的光电转化效率在短短几年内已经达到了 23.3%^[12],接近 Shockley-Queisser 极限^[13-16]。尽管如此,传统三维钙钛矿光电器件在大范围地投入到生产应用前仍

然需要解决稳定性和毒性两大问题。

在稳定性方面,甲氨基(MA)阳离子是有机-无机杂化钙钛矿材料中主要的不稳定成分,由于其易溶于水,水分子可以渗入到钙钛矿结构中并与 MA 阳离子发生反应形成氢键^[17-18],在中等环境湿度下,该反应将会生成水化合物从而丧失原钙钛矿材料的光电性能,且此过程不可逆;持续暴露在潮湿的大气环境中可导致 MA 水解,使 MAPbI₃ 最后生成 PbI₂。由于 MA 的溶解性是其不稳定的根源,因此,解决此问题的一种有效手段是用具有疏水功能的基团替换 MA 作为阳离子,但这种离子一般都超过形成钙

收稿日期: 2018-08-21; 修回日期: 2018-09-25; 录用日期: 2018-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(61775156, 61605136, U1710115)、山西省自然科学基金(201601D021051, 201701D211002)、青年三晋学者、霍英德教育青年教师基金、山西省重点研发(国际合作)项目(201603D421042)、山西省平台基地专项(201605D131038)

* E-mail: jiting@tyut.edu.com; ** E-mail: yanxiacui@gmail.com

钛矿结构的 Goldschmidt 容差。这是因为引入的疏水有机阳离子与由 BX_6 所构成的立方八面体的 Goldschmidt 容差因子不匹配,即不满足钙钛矿结构容忍因子所需满足的范围,因而破坏了立方体的对称性,更容易形成二维结构,称为二维层状钙钛矿结构。金属卤化物立方八面体沿着某一方向如 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 被较大的有机阳离子分隔开,这类二维层状钙钛矿结构可视为有机阳离子对传统的“钙钛矿层”进行了纳米尺度的封装以阻止水分子的渗入,因此二维层状钙钛矿材料较传统三维钙钛矿有着良好的稳定性。此种二维层状钙钛矿材料是指晶体结构在分子水平维度上呈层状,与宏观形貌上的钙钛矿二维纳米片(其化学式与三维钙钛矿相同)不同^[19-21]。由于其良好的稳定性,二维层状钙钛矿材料近期引起了研究者的关注并在光电领域表现出光明的应用前景。本文首先对二维层状钙钛矿的晶体结构及光电性质作了基本的介绍,总结了二维层状钙钛矿在光电器件中的应用,包括太阳电池、LED 和光电探测器,最后针对未来发展方向及遇到的挑战进行了一些探讨。

2 二维层状钙钛矿材料的结构与光电性质

有机-无机杂化钙钛矿材料的结晶过程和晶体结构也对其光电性质有明显的影响。二维层状钙钛矿材料的一些特殊结构导致其拥有独特的光电性质,从而使其在光电子器件中有着极高的应用价值。

2.1 二维层状钙钛矿材料的结构

1839 年,俄国矿物学家 Von Perovski 首次在乌拉尔山的变质岩中发现钙钛矿,并用自己的姓命名。传统钙钛矿的化学成分为 $CaTiO_3$,属于正交晶系^[22-23]。三维有机-无机杂化钙钛矿是一种具有 ABX_3 晶型结构的离子化合物^[24],其中 A 为一价阳离子(例如 MA^+ 、 FA^+ 等),位于面心立方晶格顶角位置;B 为二价金属离子^[25-26](例如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等),位于体心;X 为卤族阴离子(例如 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 等),位于面心。

钙钛矿的稳定性及晶体结构可以由容忍因子 (t) 和八面体因子 (μ) 所决定,其中 $t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$, $\mu = \frac{R_B}{R_X}$, R_A 、 R_B 、 R_X 分别为 A 离子、B 离子、X 离子的半径。一般来说,当 $0.9 < t < 1$ 时,通常形成对称性最高、稳定性好的立方晶格,是一种理想的钙钛矿结构;当 $0.7 < t < 0.9$ 时,通常为小的

A 离子或大的 X 离子,晶体结构发生扭曲,容易形成对称性低的正方、斜方、菱方晶系;当 $t > 1$ 时,通常表现为大的 A 离子,使钙钛矿的三维结构向二维结构转变^[27-29]。然而,容忍因子 t 并不是决定晶体稳定性的唯一主导因子,还受到非几何因子如键价、化学稳定性等因素的影响^[30]。也正是由于钙钛矿这种灵活多变的特点,可以通过调控不同的反应条件及构成元素来制备不同维度、尺寸以及带隙的钙钛矿结构。

二维层状钙钛矿是在三维钙钛矿的基础上引入有机官能团形成的,其化学通式为 $(RNH_3)_2 A_{n-1} B_n X_{3n+1}$,式中 A、B、X 分别与三维钙钛矿结构中的符号表示相同,R 为有机官能团, n 为堆叠的对称共角八面体层的数量。 $n=1$ 对应纯二维层状结构; $n=\infty$ 则构成三维结构; n 为其他整数时,所形成的是准二维层状结构。二维层状钙钛矿家族采用 Ruddlesden-Popper 晶体结构,这是因为引入的阳离子与由 BX_6 所构成的立方八面体容忍因子不匹配,即不满足钙钛矿结构容忍因子所需满足的范围,因而就破坏了立方体的对称性,图 1(a)~(c) 所示为原来的三维结构中的无机铅卤素层沿着 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 方向分离成一定取向的层状结构^[31]。目前报道最多的是沿 $\langle 100 \rangle$ 取向的二维层状钙钛矿^[32]。例如 $(PEA)_2 (MA)_{n-1} Pb_n I_{3n+1}$ 二维层状钙钛矿材料,其形成如图 1(d) 所示,式中 PEA 为 $C_6H_5(CH_2)_2NH_3^+$ 。有机-无机杂化二维层状钙钛矿内部有机组分之间的范德华力作用比有机无机组分间的强化学键作用弱,但这些弱相互作用在二维钙钛矿材料的结构形成中起着重要作用^[32-35]。角共享 BX_6 八面体层的三维网络被限制在插入的庞大烷基铵阳离子 ($C_4H_9NH_3^+$) 的双交叉层之间,例如 $(C_4H_9NH_3)_2 (CH_3NH_3)_{n-1} Sn_n I_{3n+1}$ 的结构可以看作是由两个相邻 $C_4H_9NH_3^+$ 阳离子层代替一层 $CH_3NH_3^+$ 阳离子的结果,在 $(CH_3NH_3)_{n-1} Sn_n I_{3n+1}$ 三维骨架之外形成绝缘屏障。由于有机阳离子的不同立体需求,所以准二维层状钙钛矿晶体结构的畸变水平是由有机阳离子和共享无机骨架之间的竞争作用决定的^[36]。例如,在化学组成为 $BA_2MA_2Pb_3I_{10}$ 的二维层状钙钛矿中,由于 BA 和 MA 阳离子倾向于分别沿 b 轴和 ac 平面排列,即试图限制平面层内生长的 BA 离子与尝试扩展层外钙钛矿生长的 MA 离子之间出现竞争,如图 2(a) 所示。因此,BA 阳离子和 MA 阳离子都不处于其优选的空间排列之下^[33,36]。可见,准二维钙钛矿的结构取向可以通过

采用不同比例、不同种类的有机阳离子组合来进行调节。

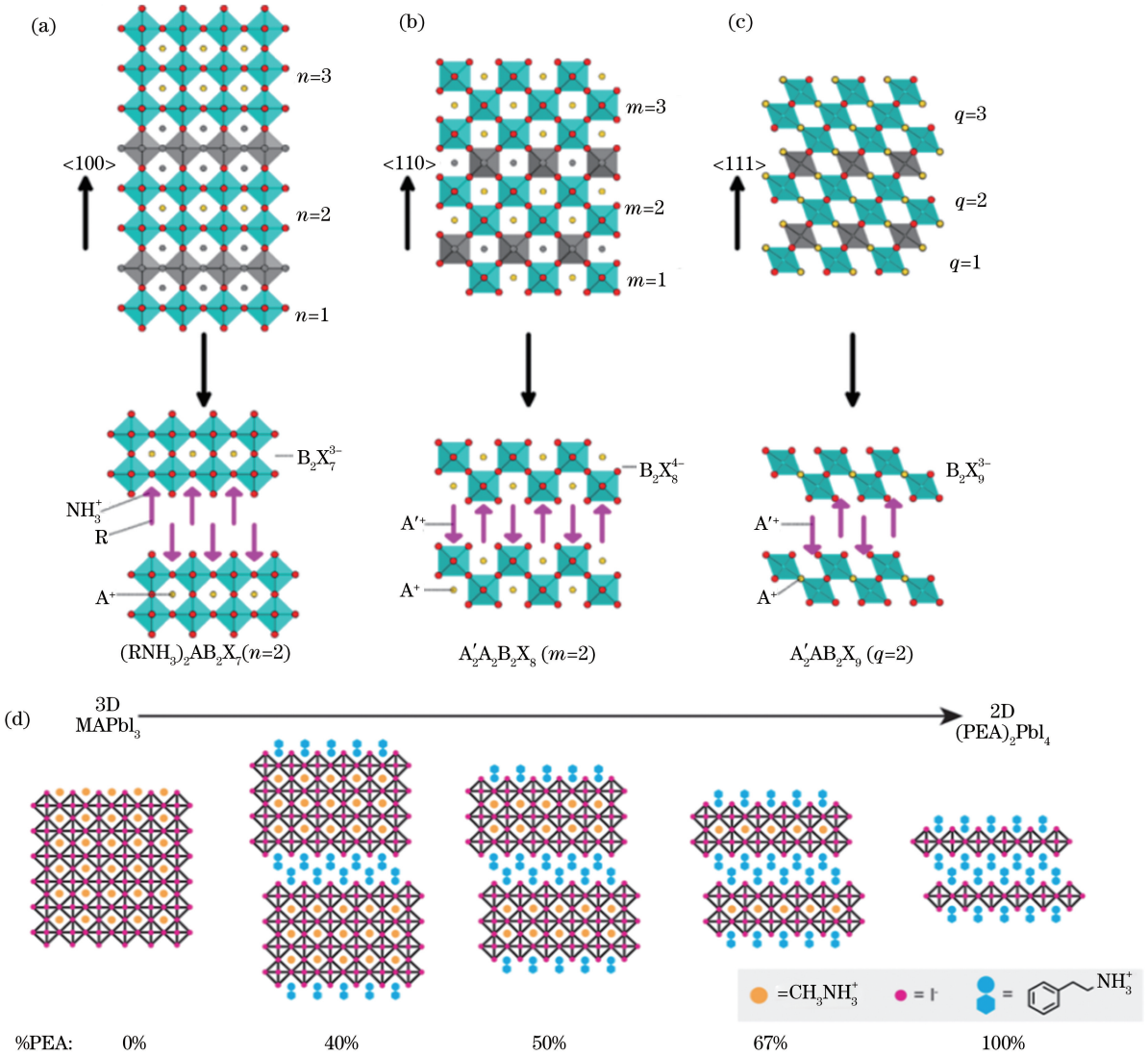


图 1 从三维钙钛矿不同的方向上切割的二维钙钛矿结构的示意图。(a) $\langle 100 \rangle$ 取向;(b) $\langle 110 \rangle$ 取向;(c) $\langle 111 \rangle$ 取向^[31];

(d) MAPbI₃、(PEA)₂PbI₄及混合 MA-PEA 二维钙钛矿材料的晶体结构示意图^[32]

Fig. 1 Schematic of a two-dimensional perovskite structure cut from different directions of three-dimensional perovskites.

(a) $\langle 100 \rangle$ orientation; (b) $\langle 110 \rangle$ orientation; (c) $\langle 111 \rangle$ orientation^[31];

(d) crystal structure diagram of MAPbI₃, (PEA)₂PbI₄ and mixed MA-PEA two-dimensional perovskite materials^[32]

2.2 二维层状钙钛矿材料的光电性质

二维层状钙钛矿材料独特的结构,赋予其独特的光电特性^[37],主要包括以下两个方面:

1) 二维层状钙钛矿晶体结构在分子水平上维度的减少导致激子结合能、带隙与三维钙钛矿材料的不同,如图 2(b)所示。激子是静电库仑力相互吸引的电子和空穴的束缚态,对半导体的载流子迁移率有显著的影响。激子通常被归类为 Frenkel 激子和 Wannier 激子^[34]。典型地, Wannier 激子具有 3~10 nm 的玻尔半径和约 10~30 meV 的结合能,而 Frenkel 激子具有小的玻尔半径(≤ 0.5 nm)和约

500~1000 meV 的结合能。当它们的结合能小于室温下的热波动能量(26 meV)时,激子成为自由移动的载流子,可以通过主晶格自由扩散^[38]。因此,用于光伏器件的半导体通常具有小的激子结合能,使载流子可以有效地扩散。相反,LED 通常用具有大激子结合能的半导体制备,有助于辐射复合^[39-40]。三维钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ 中的激子的 Wannier 激子玻尔半径约为 2.2~3.8 nm,激子结合能约为 2~60 meV^[41-43]。二维层状钙钛矿由于量子限制效应,激子具有相对较大的激子结合能(约 150~740 meV)和玻尔半径(约 0.6~2.3 nm)^[44-47]。二维

层状钙钛矿材料相对于传统三维钙钛矿材料打破了钙钛矿晶体原有的对称性结构,而其带隙也受到 n 与引入有机官能团 R 的影响而发生一些改变。随着钙钛矿层数(n 值)的增加,钙钛矿的带隙 E_b 呈现逐渐减小的趋势,如图2(c)所示^[48]。例如,二维层状钙钛矿薄膜 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 的光学带隙由 2.24 eV ($n=1$) 减小到 1.52 eV ($n=\infty$)^[33]。

2) 在结构上,二维层状钙钛矿突破了容差因子概念的严格限制^[29],并表现出很好的结构可调性。根据量子限制效应激子吸收/激发能量的连续可调谐性可通过改变 n 与 R 来实现^[10, 49-50]。二维层状钙钛矿结构中有机和无机部分交替堆叠以形成多量子阱结构,由于其量子限域效应^[51]和灵

活多变的组成,二维层状钙钛矿薄片不仅具有独特的光电子性质, n 值的增加可能导致二维层状钙钛矿材料从半导体到金属行为的转变^[31],而且部分也具有铁磁性能^[52-53],并且通过化学调控也可获得具有分层钙钛矿结构的大量杂化体^[54]。然而,只有少数由单层无机骨架和单价有机阳离子组成的化合物显示出铁电性。例如,二维层状钙钛矿 $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_2Pb_3Br_{10}$ 中的 MA^+ 阳离子被限制在由 $PbBr_6$ 角共享八面体包围的中心腔中,有机部分是沿 c 轴(即沿 $00h$) 排列的,角共享的 $PbBr_6$ 八面体显示出小角度倾斜并偏离理想的八面体对称结构。就铁电性而言, Pb^{2+} 的立体化学活性孤对导致金属原子偏离 $PbBr_6$ 八面体的中心,有助于电极化^[55-56]。

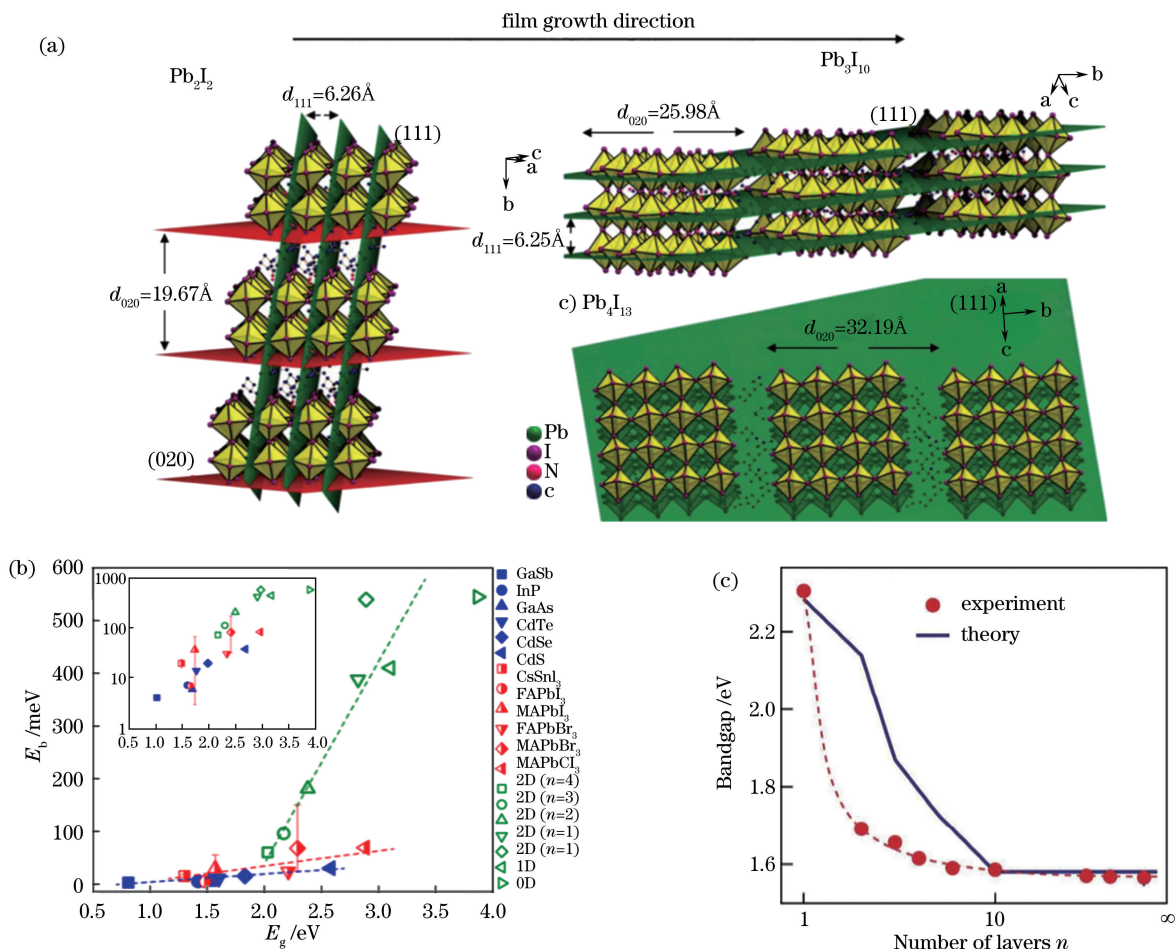


图2 二维钙钛矿的结构、结合能和带隙。(a)准二维钙钛矿的晶体结构^[33];(b)不同三维和二维钙钛矿的激子结合能(E_b)和带隙(E_g)^[34];(c)不同 n 值下的带隙^[48]

Fig. 2 Structure, binding energy and band gap of two-dimensional perovskite. (a) Quasi-2D perovskite crystal structures^[33]; (b) exciton binding energy (E_b) and band gap (E_g) in various 3D and two-dimensional perovskites^[34]; (c) bandgap under different n values^[48]

3 二维层状钙钛矿材料的应用发展

二维钙钛矿材料由于其独特的结构和优异的光电性质使其在光电子器件中得到了广泛的应用。以下对二维层状钙钛矿材料在太阳能电池、LED和光电探测器的应用以及研究进展进行了总结。

3.1 在太阳能电池中的应用

太阳能电池是一种利用光生伏特效应对光能转换成电能的器件,又叫光伏器件。对于太阳能电池用于评估器件性能的参数包括开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})、填充因子(FI)、功率转化效率(PCE)等。传统的三维钙钛矿材料制备的太阳能电池稳定性差,通过改变组分^[57]、界面工程^[58-60]及添加绝缘层^[61-62]等方法可提高其稳定性。其中,采用二维层状钙钛矿材料作活性层被认为是阻止其在空气中降解的最有效的方法之一。

2014年,Smith等^[63]首次将 $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ 准二维层状钙钛矿材料用于太阳能电池的光吸收层,电池结构如图3(a)所示,为FTO/compact $TiO_2/(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}/spiro-OMeTAD/Au$, $(PEA)_2(MA)_2Pb_3I_{10}$ 。采用一步法旋涂并且不需要高温退火获得了结晶质量较好的薄膜(三维钙钛矿薄膜在相同的条件下不能连续成膜^[64-65]),由此膜制备的器件的 V_{oc} 为1.18 V, J_{sc} 为 $6.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, PCE为4.73%。虽然其PCE值不高,但是该二维层状钙钛矿薄膜的稳定性明显优于三维钙钛矿薄膜,且在52%的湿度环境中暴露46天之后仍然能保持良好的稳定性[图3(b)]。之后,Cao等^[33]将另一种二维层状钙钛矿材料 $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$,即 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 用作太阳能电池的光吸收层,当 $n=3$ 时获得了0.929 V的 V_{oc} 、 $9.42 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 J_{sc} 及4.02%的PCE,将此系列二维层状钙钛矿薄膜暴露在40%湿度条件下2个月,薄膜稳定性良好。

用于制备光伏器件的半导体通常具有小的激子结合能,从而使载流子可以有效地扩散减少复合。三维钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的激子结合能约为2~60 meV^[41-43],而二维层状钙钛矿由于量子限域效应,激子具有相对较大的激子结合能(150~740 meV)。另外,由于其较大的带隙(如2.2节所述)及较差的载流子传输特性(大体积的有机阳离子会阻碍电荷传输),上述二维钙钛矿薄膜制备的太阳能电池功率转化效率较低。为此,研究者们提出了多种方法以提高二维钙钛矿太阳能电池的效率,例如,通

过改变 n 、R改变二维钙钛矿材料的带隙从而提高器件的功率转化效率。2016年,Quan等^[48]制备了基于不同 n 值的 $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 准二维钙钛矿太阳能电池,当 $n=60$ 时,实现了15.3%的认证PCE且无迟滞现象,在低湿度大气环境中放置60天后器件的PCE仍为11.3%,如图3(c)所示。2016年,Yao等^[66]将聚乙烯亚胺(PEI)引入二维钙钛矿材料中制备了不同 n 值($n=3, 5, 7$)的 $(PEI)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ 太阳能电池, $n=7$ 时分别在0.04和 2.32 cm^2 的有效面积上获得了10.08和8.77%的PCE,经过500 h光照后功率转化效率仍为起始效率的90%以上。关于二维层状钙钛矿太阳能电池的一大突破性工作是2016年Tsai等^[67]采用热浇铸法获得了接近单晶质量的 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ 薄膜,且无机钙钛矿层的排列方向与电极垂直,此种排列方式对电荷的传输极为有利,可使光生载流子穿过 $[(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}]^{2-}$ 层^[68]到达电极而不被绝缘间隔层阻挡,由此制备的器件PCE达到12.52% [图3(d)]且无迟滞现象,并且器件在不同光照、湿度及热压力环境中具有良好的稳定性。2018年,Zhang等^[69]详细研究了二维钙钛矿材料从溶液前驱体到固体薄膜的结晶机制,并揭示了相变动力学如何影响相纯度、量子阱取向及光伏器件性能,结合热浇铸及双溶剂法制备的 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ 薄膜实现了直接相转变,其结晶过程中无中间相,由此制备的器件获得了12.17%的PCE。图3(e)为器件在不同前驱体溶液[N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)]、不同退火温度下的电流-电压($J-V$)特性曲线。

除此之外,通过掺杂也可以改变二维层状钙钛矿薄膜的结晶质量、电荷传输、带隙等性质,从而提高PCE。2017年,Zhang等^[70]发现将5% Cs阳离子(Cs^+)掺入准二维钙钛矿 $(BA)_2(MA)_3Pb_4I_{13}$ 材料中可以增大颗粒尺寸,改善表面质量,减小陷阱态密度,增大载流子迁移率等,使太阳能电池的PCE从未掺杂 Cs^+ 的12.3%提高至13.7%,且掺杂 Cs^+ 的器件暴露在30%的湿度环境下经过1400 h后其性能仅退化了10% [图3(f)]。2017年,Wang等^[71]将BA阳离子加入混合阳离子体系 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(I_y\text{Br}_{1-y})_3$ 三维钙钛矿材料中,获得了纯二维钙钛矿薄片,并通过调整掺入BA阳离子的比例从而改变材料的带隙,制备了低带隙的 $\text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(I_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ 薄膜,随后用 SnO_2 掺杂PCBM作为电子传输层制备了器件 [图3(g)],获

得了最高 20.6% 的 PCE, 其开路电压为 1.14 V, 短路电流为 $22.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 另外两个不同材料掺杂比例的器件也获得了 15% 以上的平均效率, 并显示了良好的稳定性。

除上述将二维层状钙钛矿材料单独作太阳能电池的活性层外, 将二维层状钙钛矿与三维钙钛矿材料结合在一起作电池的活性层, 可制备出具有良好稳定性的高效率钙钛矿太阳能电池器件, 既能保持三维钙钛矿的高效率又可发挥二维层状钙钛矿高稳定性的优点。2015 年, Yao 等^[72] 在柔性 PET 衬底上制备了 PET/ITO/PEDOT: PSS/(PED)₂PbI₄/MAPbI₃/PCBM/LiF/Ag 纯二维/三维钙钛矿堆叠结构的太阳能电池, 并获得了 13.8% 的 PCE, 其中二维层状钙钛矿薄膜 (PED)₂PbI₄ 可以促进三维钙钛矿薄膜中微米尺寸晶粒的形成, 并优化界面处的能级排列, 从而改善空穴提取效率。此外, 二维层状钙钛矿材料的加入也可增强钙钛矿太阳能电池的长期稳定性。2016 年, Ma 等^[73] 将纯二维层状钙钛矿薄膜 (CA₂PbI₄) 覆盖在三维钙钛矿薄膜 (MAPbI₃Cl_{3-x}) 上, 复合薄膜的稳定性得到增强, 40 天不发生任何降解, 且三维钙钛矿薄膜优异的光电性能得以发挥, 由复合薄膜作活性层的电池器件获得了 13.86% 的 PCE, 220 h 后效率为原始效率的 54% [图 3(i)]。2017 年, Bai 等^[74] 制备了如图 3(j) 所示的 MAPbI₃-PEA₂Pb₂I₄ 的堆叠结构, 并且用氧化镍 (NiO) 作为空穴传输层制备电池器件, 除了稳定性获得显著改善之外, 这种堆叠结构还改变了界面能级, 从而减少了界面电荷复合, 使 V_{oc} 高达 1.17 V, PCE 达到 19.89%, 如图 3(k) 所示。此外, 堆叠结构还可以抑制器件内部交叉层之间的离子扩散, 减缓活性层的分解和金属电极的退化。2017 年, Zhang 等^[75] 在全无机钙钛矿 CsPbI₃ 前体溶液中加入少量二维钙钛矿乙二胺 PbI₄ (EDAPbI₄), 可以抑制非钙钛矿 δ 相的形成, 形成稳定的 α -CsPbI₃ 膜, 在室温下 α 相可稳定保持数月^[76], 在 100 °C 退火后可以保持 150 h 以上。此外, 少量 EDAPbI₄ 的加入也有助于减少钙钛矿薄膜 CsPbI₃ 中的针孔并钝化表面缺陷, 最终获得了 11.8% 的 PCE。2018 年, Lin 等^[77] 发现在三维钙钛矿的表面或晶界上形成的薄二维层状钙钛矿薄膜不仅可以增强光伏器件的热稳定性, 还可以钝化缺陷、降低缺陷态密度、延长载流子寿命, 并将其器件的 PCE 提高到了 19.56%, 如图 3(l) 所示。

综上所述, 二维层状钙钛矿太阳能电池的稳定性

明显优于传统的三维钙钛矿太阳能电池, 但由于其较大的带隙及较差的电荷传输特性, 其 PCE 普遍低于三维钙钛矿太阳能电池, 通过调节组分或调控薄膜的生长取向改变二维钙钛矿材料的带隙或电荷传输特性可提高器件的 PCE; 另外, 除了二维钙钛矿材料单独作太阳能电池的活性层外, 将其与三维钙钛矿材料结合在一起作电池的活性层, 可获得高效率稳定型的太阳能电池。二维钙钛矿材料的加入不仅使器件更稳定, 还起到了钝化三维钙钛矿薄膜表面、调节界面能带排列、抑制离子扩散、保持全无机钙钛矿相稳定等作用。

3.2 在 LED 中应用

LED 是在半导体材料中注入的电子与空穴复合实现辐射发光的器件^[78], 用于评估 LED 器件性能的参数包括光致发光量子产率 (PLQY)、外量子效率 (EQE)、亮度或最大亮度及电流效率 (CE) 等^[79]。由于具有较大的激子结合能, 二维层状钙钛矿材料中的辐射复合过程比三维钙钛矿材料更有优势, 且其组分具有更大的可调性, 因此在 LED 器件中有着极大的应用价值。

目前, 最先进的商用 LED 通常采用高质量、直接带隙的 III-V 族半导体 (如 GaAs 和 GaN), 但高制备成本限制了它的广泛应用^[80]。采用低成本溶液制备的半导体, 如胶体量子点 (QDs) 和有机半导体受到了关注, 并取得了很大的进步。量子点的发射峰可以通过改变其尺寸和量子限制效应进行调整。然而, 当 LED 中的驱动电流增加到高电流密度时, 由于俄歇复合 EQE 而下降 (也称为“效率滚降”), 是 III-V LED、QD LED 和有机 LED (OLED) 中存在的问题^[81-86]。具有可调带隙、高 PLQY、低成本沉积和有效的电荷传输性能的高质量杂化钙钛矿的出现, 使得钙钛矿 LED 受到广泛的关注^[79, 86-87], 但钙钛矿 LED 的稳定性是一个主要问题。性能优异的三维钙钛矿 LED 器件会在几分钟或几次电压扫描中降级, 而二维层状钙钛矿可改善传统钙钛矿的不稳定性问题。关于二维层状钙钛矿的 LED 早在 1994 年就已经报道^[88], 二极管的器件结构如图 4(a) 所示, 二维层状钙钛矿材料为 (PEA)₂PbI₄, 器件发光峰位于 520 nm, 在 $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的驱动下达到了 $10000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度, 但是 24 V 的高工作电压和液氮工作温度限制了其实际应用。为了解决液氮温度的限制, 1999 年, Chondroudis 等^[89] 将染料分子 (AEQT) 作为有机阳离子合成了二维层状钙钛矿 AEQTPbCl₄ 材

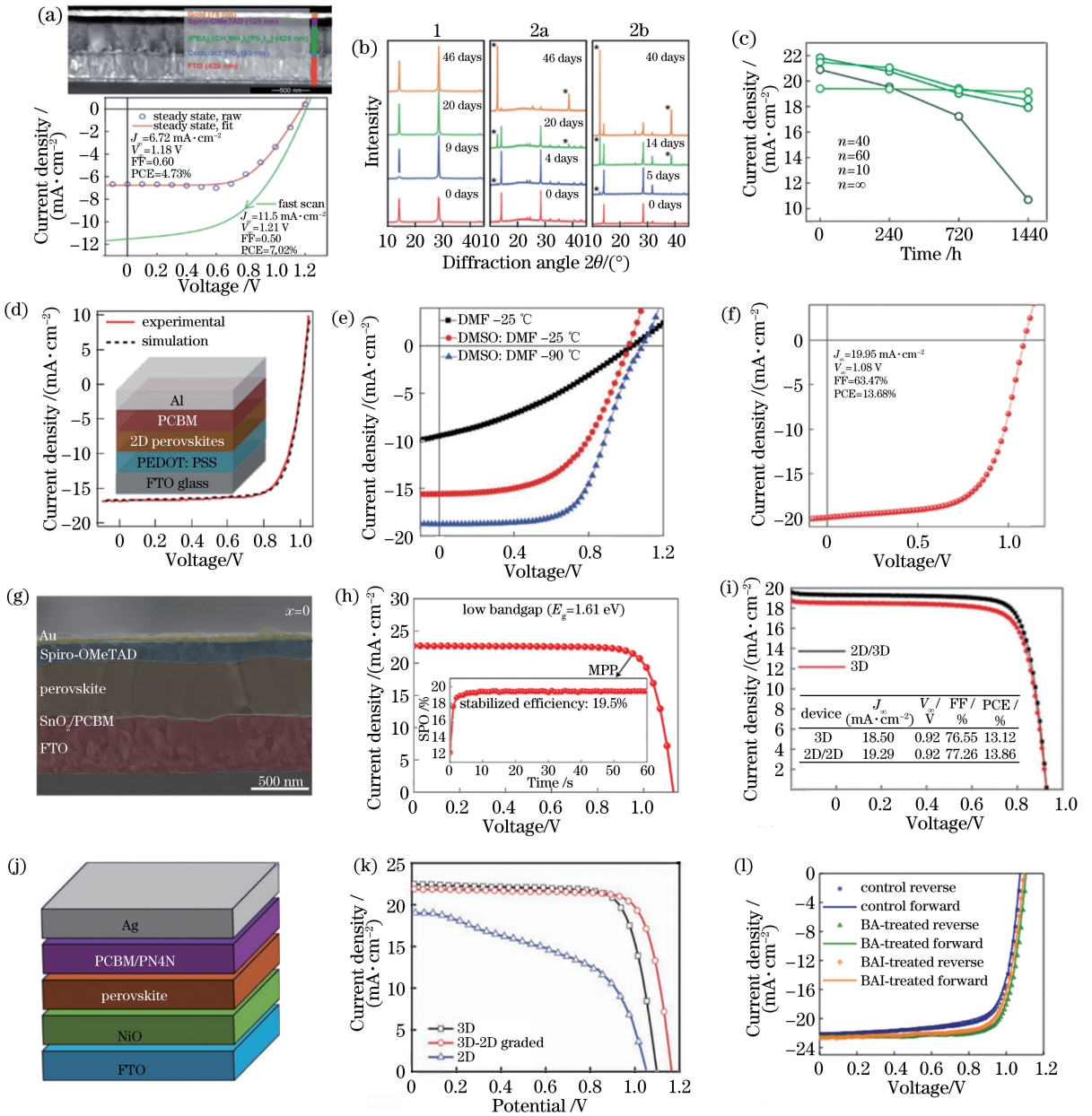


图 3 太阳能电池的结构及性能示意图。(a) $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ 作为吸收层的器件横截面扫描电子显微镜 (SEM) 图及 J - V 曲线; (b) 钙钛矿薄膜的多晶 X 射线衍射 (PXRD) 图^[63]; (c) 电流密度随时间的变化曲线^[48]; (d) $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ 作为活性层时器件的 J - V 曲线, 插图为器件结构^[67]; (e) 不同条件下器件的 J - V 曲线^[69]; (f) Cs_5 -2D 钙钛矿太阳能电池最高效率为 13.68% 时器件的 J - V 曲线^[70]; (g) 基于 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ 薄膜的器件横截面的 SEM 图; (h) $\text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ 为活性层时器件的 J - V 曲线^[71]; (i) 杂化钙钛矿太阳能电池的 J - V 曲线^[73]; (j) 器件的结构示意图; (k) 不同沉积条件下器件的 J - V 曲线^[74]; (l) 不同条件下器件的正反扫 J - V 曲线^[77]

Fig. 3 Schematic of structure and performance of the solar cells. (a) Cross-sectional SEM image and J - V curves of devices with $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_{10}$ as absorber layer; (b) PXRD patterns of perovskite films^[63]; (c) current densities as a function of time^[48]; (d) J - V curves for devices with $(\text{BA})_2(\text{MA})_3\text{Pb}_4\text{I}_{13}$ as absorbing layer, inset showing the device architecture^[67]; (e) J - V curves for devices under different conditions^[69]; (f) J - V curve for devices at a peak efficiency of Cs_5 -2D perovskite solar cell of 13.68%^[70]; (g) cross-sectional SEM images of devices based on $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{Pb}(\text{I}_{0.6}\text{Br}_{0.4})_3$ film; (h) J - V curve of devices with $\text{BA}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ as active layer^[71]; (i) J - V curves of the hybrid perovskite solar cells^[73]; (j) schematic of device structure; (k) J - V curves of devices under different deposited conditions^[74]; (l) J - V curves for cells of forward and reverse scanning at different concentrations^[77]

料,并制备了LED器件,实现了室温电致发光,其发光峰位于530 nm,且拥有低的开启电压(5.5 V),但其最大效率仅为 $0.11 \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$,PCE仅为0.11%,且AEQT在普通溶液中溶解度较低,只能通过热熔法制备钙钛矿薄膜。近年来,由于可溶液制备的MAPbX₃钙钛矿太阳能电池取得了巨大成功,钙钛矿LED的研究也取得了快速的发展,EQE不断提高,发光颜色也实现了紫色、绿色、红色等。2014年,Dohner等^[90]制备了基于N1-甲基乙烷-1,2-二胺(N-MEDA)阳离子的纯二维钙钛矿(N-MEDA)PbBr₄白光材料,如图4(b)所示,其色度坐标(CIE)为(0.36,0.41),相关色温(CCT)为4669 K,可用作室内照明的暖色白光源,但其PLQY仅为0.5%。通过Cl离子部分取代Br离子制备(N-MEDA)PbBr_{4-x}Cl_x,当 $x=0.5$ 时,获得了冷白光,其色坐标为(0.31,0.36),接近纯白光的色坐标,CCT为6502 K;当 $x=1.5$ 时,其PLQY提升至1.5%。为了进一步提高PLQY,Dohner等^[91]采用另一种二维钙钛矿,2,2'-乙二胺双氨基乙基醚PbBr₄白光材料[(EDBE)PbBr₄],实现了9%的PLQY,并在连续光照3个月后仍保持稳定。除了白光LED外,2016年,Liang等^[92]制备了基于(PEA)₂PbBr₄的紫色LED,通过溶剂退火将多晶薄膜变为微米级的纳米片,不仅提高了材料的结晶度和光物理性质,还提高了器件的EQE,虽然其EQE仍然较低,但迈出了室温下紫色二维层状钙钛矿LED的第一步。图4(c)为(PEA)₂PbBr₄器件的电致发光谱,以410 nm为中心的主峰,电致发光谱(EL光谱)相对于其PL发射峰红移了3 nm,这可能是较小的光学腔效应所致。

上述LED器件都是基于纯二维层状钙钛矿材料[化学式为(RNH₃)₂BX₄,即 $n=1$, n 为夹在大的有机阳离子层之间的钙钛矿层数],其中的有机绝缘层比例较大,使载流子的迁移率降低从而影响器件的性能。为了改善载流子的迁移率又不丧失量子限制效应,研究者将准二维层状钙钛矿材料($n>1$)应用于LED器件中。2016年,Byun等^[50]报道了如图4(d)所示的基于PEA₂MA_{*n*-1}Pb_{*n*}Br_{*3n*+1}准二维钙钛矿LED,由于薄膜质量的提高、激子约束的增强以及陷阱密度的降低,准二维钙钛矿LED显示出比三维钙钛矿LED更高的电流效率和亮度,最佳器件的最高的电流效率和亮度分别为 $4.90 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $2935 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。同年,Yuan等^[10]也报道了基于PEA₂MA_{*n*-1}Pb_{*n*}I_{*3n*+1}准二维钙钛矿材料的LED器

件, $n=5$ 时,器件的EQE达到了8.8%。除了PEA阳离子外,基于BA阳离子的准二维钙钛矿LED也被报道。2016年,Hu等^[80]报道了基于BA₂MA₂Pb₃I₁₀材料的红光LED器件,获得了最高2.29%的EQE及 $214 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度,将I离子用Br离子部分取代,还制备除了绿光及蓝光LED器件。此外,基于(NMA)₂FAPb₂I₅Br(NMA为萘甲胺基团,FA为甲脒基团)准二维钙钛矿材料的LED器件也获得了11.7%的EQE,并显示出了良好的稳定性。2017年,Xiao等^[93]报道了一种纳米级微晶钙钛矿LED,添加到钙钛矿前体溶液中的大型卤化铵可作为表面活性剂,在成膜过程中限制钙钛矿晶粒的生长,产生尺寸小至10 nm和膜粗糙度小于1 nm的微晶,将这些纳米级大小的钙钛矿晶粒与长链的有机阳离子结合得到了高效发光层,制备的LED二维钙钛矿BA₂MA_{*n*-1}Pb_{*n*}X_{*3n*+1}器件获得了10.4%(X=I)及9.3%(X=Br)的EQE,且在氮气环境中放置8个月没有退化。

同年,Zhang等^[94]将无机Cs引入多量子阱(MQW)二维层状钙钛矿(NMA)₂Pb_{*n*}I_{*3n*+1}器件,实现了高性能红色LED器件的制备。MQW结构有助于在低温下形成立方CsPbI₃钙钛矿,使得基于Cs的QW能够提供纯的和稳定的红色电致发光。结果表明,将Cl加入可以进一步提高发光层的结晶度,可实现2.0 V的低开启电压,3.7%的EQE及4 V电压下 $440 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度,如图4(e)所示,且LED器件在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的恒定电流密度下显示超过5 h寿命的记录。随后,Tian等^[95]将准二维钙钛矿材料(BA)₂(Cs)_{*n*-1}Pb_{*n*}I_{*3n*+1}与聚氧化乙烯(PEO)复合薄膜作为发光层,获得了从红光到深红光颜色可调的高效稳定的LED器件,比单独准二维钙钛矿发光层的器件拥有更高的PLQY,680 nm发光器件的亮度和EQE分别达到 $1392 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和6.23%,如图4(f)所示。

通过一般溶液法制备的准二维钙钛矿材料通常含有相混合物,而相杂质可能导致低发光效率,因此精确控制组分或相对高效发光尤为重要^[96]。此外,溶液法制备的准二维钙钛矿比三维钙钛矿晶粒尺寸更小,薄膜表面及晶界处的缺陷陷阱更多,导致非辐射复合增多从而降低发光效率。2018年,Yang等^[97]通过调节组分相结合表面钝化获得了高达 $62.4 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的电流效率和14.36% EQE的绿光器件,如图4(g)~(h)所示。具体地,发光层材料为PEA₂(FAPbBr₃)_{*n*-1}PbBr₄,当 $n=3$ 时器件的发光

最强,进一步通过三辛基膦氧化物(TOPO)钝化准二维钙钛矿薄膜表面获得了性能优越的LED器件。同年,Tsai等^[98]也报道了颜色可调并且高效稳定的基于(BA)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}的纯相二维钙钛矿LED器件,通过使用垂直取向的薄膜以促进高效的

电荷注入和传输,获得在744 nm处具有35 W·sr⁻¹·cm⁻²辐射率的高效电致发光且具有1 V的超低开启电压。测试表明,相纯度与稳定性密切相关。与三维钙钛矿相比,纯相位二维钙钛矿器件表现出>14 h的稳定性。

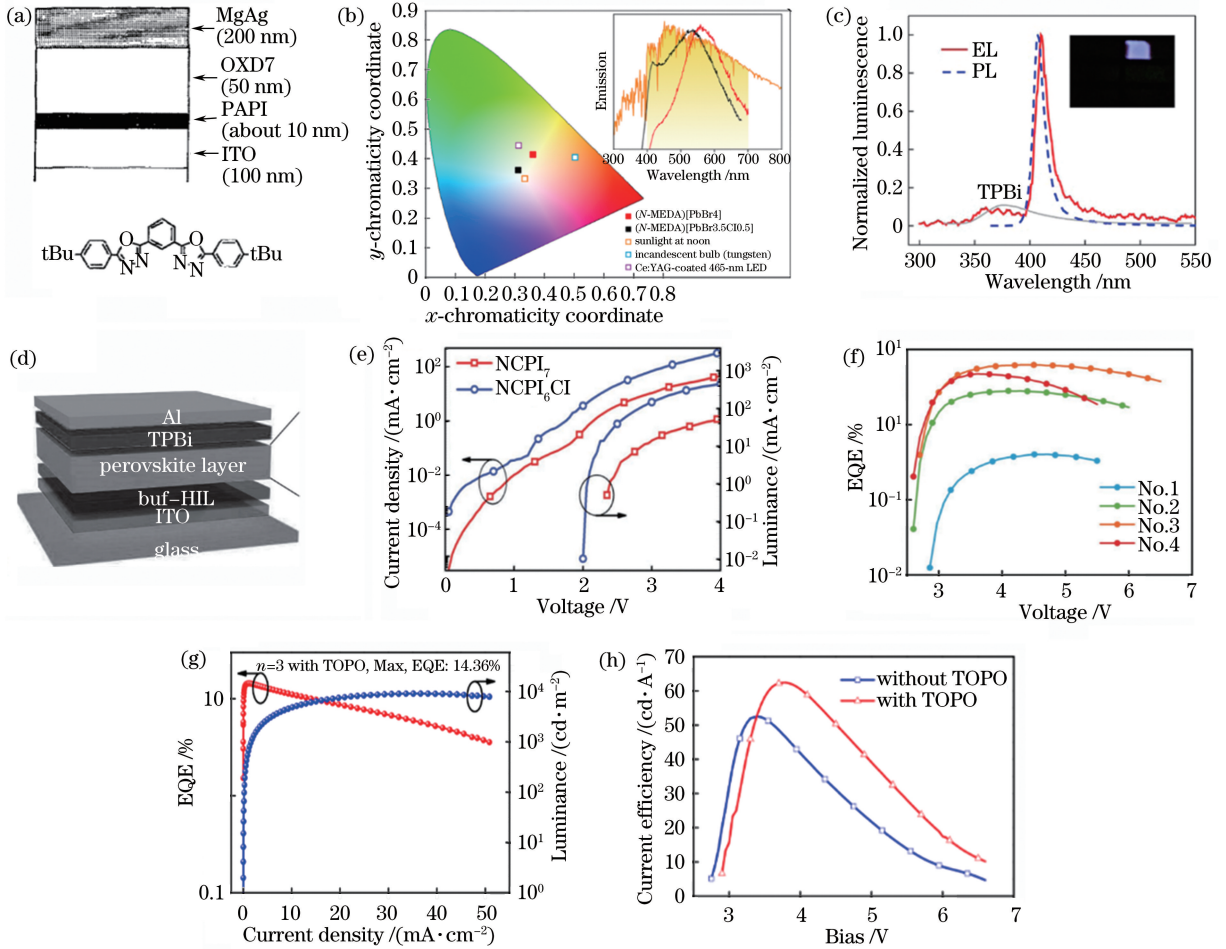


图4 LED的结构、性能示意图。(a)EL器件结构^[88];(b)发光体的色度坐标,插图为发射谱^[90];(c)LED器件的发光^[92];(d)准二维钙钛矿LED的结构示意图^[50];(e)器件的电流密度、亮度与驱动电压的关系^[94];(f)器件的EQE与电压的关系^[95];(g)具有钝化层的最优器件的EQE;(h)器件的电流效率-电压曲线^[97]

Fig. 4 Schematic of structure and performance of LEDs. (a) Structure of EL device^[88]; (b) chromaticity coordinates of illuminants. Inset showing the emission spectra^[90]; (c) luminescence of LEDs device^[92]; (d) structure of quasi-2D perovskite LEDs^[50]; (e) dependence of current density and luminance on driving voltage for the device^[94]; (f) EQE versus voltage of the devices^[95]; (g) EQE of the best devices with passivation layer; (h) current efficiency-voltage curves of devices^[97]

总之,基于纯二维或准二维层状钙钛矿的LED器件具有高亮度发光、宽谱颜色可调性以及卓越的色纯度等优点,器件性能优于三维钙钛矿器件,其主要原因是激子结合能大,PLQY高,能够有效地辐射复合。

3.3 在光电探测器中的应用

光电探测器是将光信号转变为电信号的半导体器件^[12]。在成像系统、环境监测、光通信和生物传

感中起着重要的作用。一般来说,光电探测器的工作原理包括3个过程:1)吸收入射光产生载流子;2)载流子的迁移;3)载流子的收集以提供电流的输出信号。用于评估光电探测器性能的参数主要包括光响应、外部量子效率(EQE)、光电导增益(G)、光电流/暗电流比和响应时间(光电流上升时间 t_r 和衰减时间 t_d)等^[99-100]。目前,关于二维层状钙钛矿材料在发光与太阳电池领域研究较多,而在光电探测

器方面研究较少。

二维层状钙钛矿材料相比于单纯的有机聚合物材料,具有更加优异的载流子传输性能^[3-4],而相比于纯无机材料,更容易成膜,可以通过一步法获得均匀致密的薄膜且不需要高温退火^[64-65],并且由于其独特的结构及性质,例如量子限制效应和可调带隙,可以使其显示出可调谐的光响应。与传统的三维钙钛矿相比,二维层状钙钛矿中的有机成分提供了结构多样性。如前所述,二维层状钙钛矿材料已经在光伏器件、电致发光等领域取得了突破性进展,所以基于二维层状钙钛矿材料有望研制出新一代低成本、高性能光电探测器。2015年,Ahmad等^[101]制备了基于纯二维钙钛矿材料 $(C_6H_9C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ 的光电探测器[图5(a)],通过加入电子和空穴传输层极大地提高了光电流,在钙钛矿活性层中加入 TiO_2 纳米颗粒可进一步提高光电流,最终在波长为508 nm的光照下实现了10%的EQE,如图5(b)所示。2016年,Zhou等^[102]制备了具有不同 n 值的二维层状钙钛矿材料 $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ ($n=1,2,3$)器件,结构如图5(c)所示,随后研究了它们的光电性质并且将其用于制备光电探测器。由于不同的 n 值对应不同的带隙,因此可以得到不同波段的光响应,响应时间为毫秒量级。白光照射下, $n=3$ 的器件在光电流、响应率、明暗电流比和响应时间方面表现更优,这是由于其较小的带隙及较致密的薄膜所致($n=1,2,3$ 薄膜的带隙分别为2.33,2.11,2.00 eV),偏压为30 V在功率为 $3.0\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的白光照射下, $n=1,2,3$ 对应器件的响应率分别为3.00,7.31,12.78 $\text{mA}\cdot\text{W}^{-1}$,图5(d)为不同 n 值器件的线性动态范围。同年,Tan等^[103]合成了单晶二维钙钛矿 $(BA)_2PbBr_4$ 纳米厚薄片,并制备了器件结构如图5(e)所示的单个单晶薄片的光电探测器,电极采用石墨烯叉指电极,实现了 $2100\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的响应率、 10^{-10} A 的暗电流及 10^3 的明暗电流比,图5(f)为不同光强的 J - V 曲线。2017年,Li等^[55]研究了二维钙钛矿 $BA_2MA_2Pb_3Br_{10}$ 的铁电性质及其单晶光电探测器的性能,获得了极低的暗电流(10^{-12} A)、较大的明暗电流比(2.5×10^3)及超快的响应速度($150\text{ }\mu\text{s}$),如图5(g)~(h)所示。

目前,二维层状钙钛矿材料在光电探测器方面

的研究报道相对较少,但也取得了一些研究进展并显示了良好的应用前景。探索制备工艺简单且光电性能优异的二维层状钙钛矿材料光电探测器是研究者们努力的方向。

4 结束语

二维层状钙钛矿是在三维钙钛矿的基础上引入大的有机官能团形成的,可以视为对三维钙钛矿进行了纳米尺度的封装,使钙钛矿的稳定性得以提高,并且由于 n 及 R 的不同,二维层状钙钛矿材料的许多物理性质也随之不同,其独特的结构及光电性质使其在光电子器件如太阳电池、LED、光电探测器等方面具有良好的应用价值,已经取得了一些进展。由于大体积的有机阳离子会阻碍电荷传输使载流子的传输特性变差,由二维层状钙钛矿薄膜制备的太阳电池PCE较低,最早报道的PCE值只有4.73%通过调整组分及薄膜生长取向制备的低带隙的二维层状钙钛矿电池获得了20.6%的PCE;除了二维层状钙钛矿材料单独作太阳电池的活性层外,将二维层状钙钛矿与三维钙钛矿材料结合在一起作电池的活性层,既保持了三维钙钛矿的高效率又发挥了二维层状钙钛矿高稳定性的优点。由于二维层状钙钛矿材料具有较大的激子结合能,其辐射复合过程较三维钙钛矿材料更有优势,另外,其组分具有更大的可调性,因此在LED器件中有着极大的应用价值。近年来,基于二维钙钛矿材料制备的LED器件EQE不断提高,发光颜色也实现了紫色、绿色、红色等。目前,关于二维层状钙钛矿光电探测器的研究报道相对较少,虽然基于单晶二维层状钙钛矿光电探测器已经获得了优异的性能,但其复杂的制备工艺限制了其广泛应用,如何制备性能优异且工艺简单的二维层状钙钛矿光电探测器有待进一步研究。

尽管基于二维层状钙钛矿材料的光电子器件已经表现出卓越的性能和良好的稳定性,但仍需要对器件工作机理、材料内在性质、复合动力学和光耦合特性等进行更深入的研究。其次,材料的有毒性也受到了广泛关注,应该进一步去除铅组分,实现材料的无害化。总之,作为新型半导体材料的二维层状钙钛矿无论在基础研究还是在应用领域都需要进一步的加强。

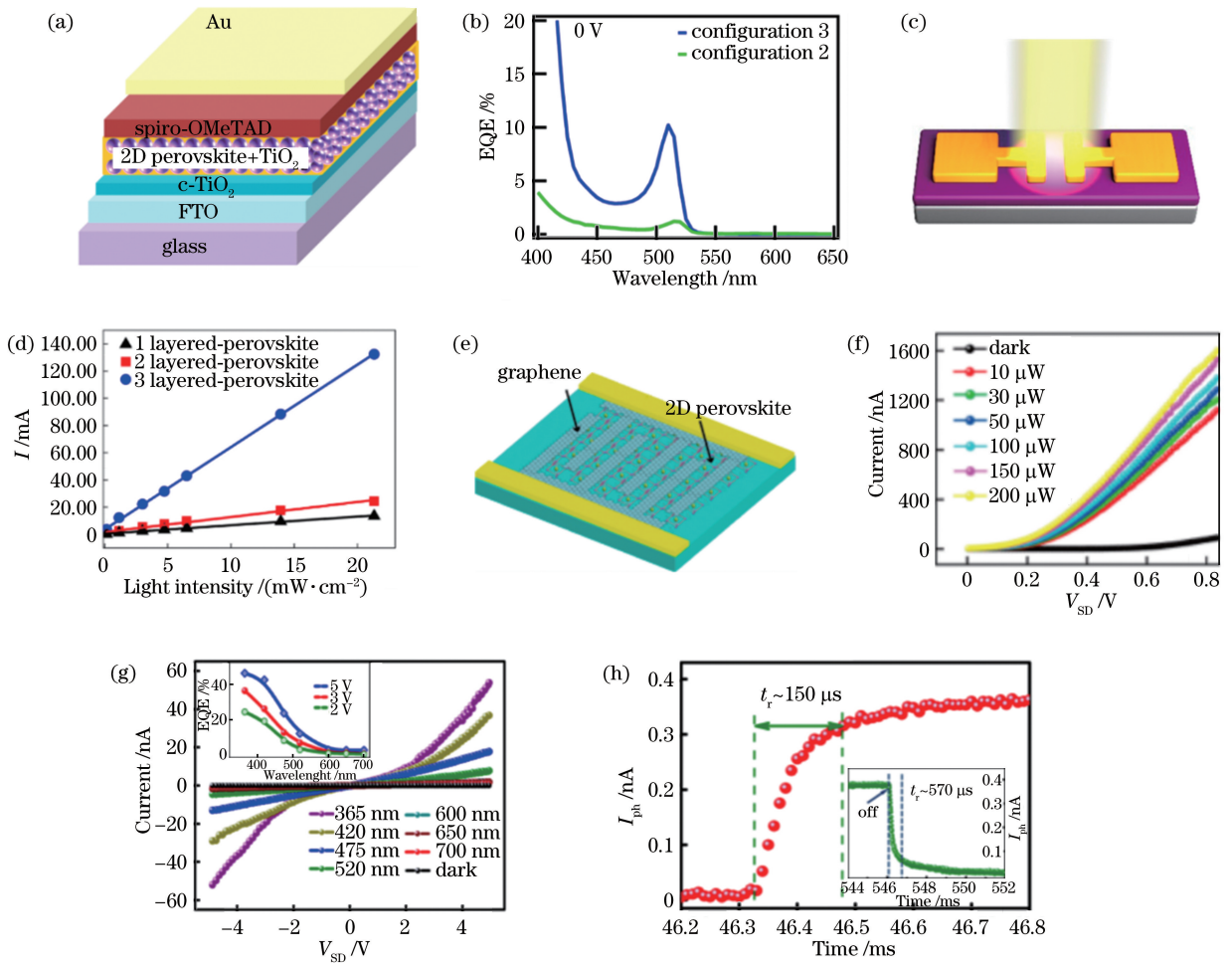


图5 光电探测器的结构及性能示意图。(a) Au/HTL/CHPI/mp-TiO₂/c-TiO₂/FTO 光电探测器结构示意图;(b)器件的EQE光谱^[101];(c) (BA)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} 光电探测器示意图;(d)光电探测器光电流和入射光强度之间的线性关系^[102];(e)具有叉指石墨烯电极的光电探测器的示意图;(f)器件的电流-电压曲线^[103];(g)光电探测器的光响应;(h)光电流响应的放大视图^[55]

Fig. 5 Schematic of structure and performance of photodetector. (a) Structure diagram of Au/HTL/CHPI/mp-TiO₂/c-TiO₂/FTO photodetector; (b) corresponding EQE spectra of device^[101]; (c) schematic of (BA)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} photodetector; (d) linear relationship between photocurrent and incident light intensities of photodetectors^[102]; (e) schematic illustration of photodetector with interdigital graphene electrodes; (f) current-voltage curves of device^[103]; (g) photoresponses of photodetector; (h) enlarged view of photocurrent responses^[55]

参 考 文 献

[1] D'Innocenzo V, Grancini G, Alcocer M J P, *et al.* Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites[J]. Nature Communications, 2014, 5: 3586.

[2] Hodes G. Perovskite-based solar cells[J]. Science, 2013, 342(6156): 317-318.

[3] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J. The emergence of perovskite solar cells [J]. Nature Photonics, 2014, 8(7): 506-514.

[4] Grätzel M. The light and shade of perovskite solar cells[J]. Nature Materials, 2014, 13(9): 838-842.

[5] Chen J N, Zhou S S, Jin S Y, *et al.* Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(1): 11-27.

[6] Wang Y, Zhang R. Photo detector characteristics effect on TDLAS gas detection [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(2): 0230002. 王燕, 张锐. 光电探测器特性在 TDLAS 气体检测中的影响[J]. 光学学报, 2016, 36(2): 0230002.

[7] Yan P Q, Meng W D, Wang Y R, *et al.* Si-APD single-photon detector with high stability based on auto-compensation of temperature drift[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(8): 080403.

- 颜佩琴, 孟文东, 王煜蓉, 等. 基于温漂自动补偿的高稳定性 Si-APD 单光子探测器[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(8): 080403.
- [8] Wang N N, Si J J, Jin Y Z, *et al.* Solution-processed organic-inorganic hybrid perovskites: a class of dream materials beyond photovoltaic applications[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(3): 171-178.
- 王娜娜, 司俊杰, 金一政, 等. 可溶液加工的有机-无机杂化钙钛矿: 超越光伏应用的“梦幻”材料[J]. 化学学报, 2015, 73(3): 171-178.
- [9] Xue Q F, Sun C, Hu Z C, *et al.* Recent advances in perovskite solar cells: morphology control and interfacial engineering [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(3): 179-192.
- 薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 等. 钙钛矿太阳能电池研究进展: 薄膜形貌控制与界面工程[J]. 化学学报, 2015, 73(3): 179-192.
- [10] Jin L F, Zhang Y T, Wang H Y, *et al.* Accelerated aging of InGaAs PIN photoelectric detectors [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(10): 1008002.
- 金露凡, 张雅婷, 王海艳, 等. InGaAs PIN 光电探测器的加速老化研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1008002.
- [11] Song J Z, Xu L M, Li J H, *et al.* Monolayer and few-layer all-inorganic perovskites as a new family of two-dimensional semiconductors for printable optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4861-4869.
- [12] Yang Y, You J B, Lei M. Efficient and stable perovskite solar cells with all solution processed metal oxide transporting layers: US 2008/0033983 A1 [P]. 2018-02-01.
- [13] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, *et al.* Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [14] Xing G C, Mathews N, Lim S S, *et al.* Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5): 476-480.
- [15] Yoo E J, Lyu M Q, Yun J H, *et al.* Resistive switching behavior in organic-inorganic hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite for resistive random access memory devices [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(40): 6170-6175.
- [16] Kagan C R. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors [J]. *Science*, 1999, 286(5441): 945-947.
- [17] Jiang J J, Cao F X, Wang K, *et al.* Effect of humidity on property and stability of perovskite solar cell [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2017, 35(2): 181-186.
- 蒋佳佳, 曹方旭, 王亢, 等. 湿度对钙钛矿太阳能电池性能及其稳定性的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(2): 181-186.
- [18] Pate l J B, Milot R L, Wright A D, *et al.* Formation dynamics of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite following two-step layer deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(1): 96-102.
- [19] Ha S T, Liu X F, Zhang Q, *et al.* Synthesis of organic-inorganic lead halide perovskite nanoplatelets: towards high-performance perovskite solar cells and optoelectronic devices[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(9): 838-844.
- [20] Zhang Q, Ha S T, Liu X F, *et al.* Room-temperature near-infrared high-q perovskite whispering-gallery planar nanolasers [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 5995-6001.
- [21] Xing J, Liu X F, Zhang Q, *et al.* Vapor phase synthesis of organometal halide perovskite nanowires for tunable room-temperature nanolasers [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(7): 4571-4577.
- [22] Galuskin E V, Gazeev V M, Armbruster T, *et al.* Larkargiite CaZrO_3 : a new mineral of the perovskite group from the north Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia[J]. *American Mineralogist*, 2008, 93(11/12): 1903-1910.
- [23] Ji D H, Zhang Y, Wang S L, *et al.* First principle study of the B-site ordered structure perovskite $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [J]. *Journal of Hebei University (Natural Science Edition)*, 2017, 37(6): 595-604.
- 纪登辉, 张娅, 王淑玲, 等. 基于第一性原理的钙钛矿 $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ B 位的有序结构[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2017, 37(6): 595-604.
- [24] Ma Y Z, Wang S F, Zheng L L, *et al.* Recent research developments of perovskite solar cells[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2014, 32(10): 957-963.
- [25] Dou L, Wong A B, Yu Y L, *et al.* Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites[J]. *Science*, 2013, 50(6): 795-810.
- [26] Völker S F, Collavini S, Delgado J L. Organic charge carriers for perovskite solar cells [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(18): 3012-3028.

- [27] Amat A, Mosconi E, Ronca E, *et al.* Cation-induced band-gap tuning in organohalide perovskites: interplay of spin-orbit coupling and octahedra tilting[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3608-3616.
- [28] Jacobsson T J, Pazoki M, Hagfeldt A, *et al.* Goldschmidt's rules and strontium replacement in lead halogen perovskite solar cells: theory and preliminary experiments on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SrI}_3$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(46): 25673-25683.
- [29] Collings I E, Hill J A, Cairns A B, *et al.* Compositional dependence of anomalous thermal expansion in perovskite-like ABX_3 formates [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(10): 4169-4178.
- [30] Fan Z, Sun K, Wang J. Perovskites for photovoltaics: a combined review of organic-inorganic halide perovskites and ferroelectric oxide perovskites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(37): 18809-18828.
- [31] Saparov B, Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites: structural versatility for functional materials design[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4558-4596.
- [32] Milot R L, Sutton R J, Eperon G E, *et al.* Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal-halide perovskites[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(11): 7001-7007.
- [33] Cao D H, Stoumpos C C, Farha O K, *et al.* 2D homologous perovskites as light-absorbing materials for solar cell applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7843-7850.
- [34] Manser J S, Christians J A, Kamat P V. Intriguing optoelectronic properties of metal halide perovskites [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(21): 12956-13008.
- [35] Wang H L, Lv W Z, Tang X X, *et al.* Two-dimensional perovskites and their applications on optoelectronic devices [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(8): 859-869.
王宏磊, 吕文珍, 唐星星, 等. 二维钙钛矿材料及其在光电器件中的应用[J]. *化学进展*, 2017, 29(8): 859-869.
- [36] Stoumpos C C, Cao D H, Clark D J, *et al.* Ruddlesden-Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2852-2867.
- [37] Ishihara T. Optical properties of PbI_2 -based perovskite structures[J]. *Journal of Luminescence*, 1994, 60/61: 269-274.
- [38] Zhang Q, Su R, Du W N, *et al.* Advances in small perovskite-based lasers[J]. *Small Methods*, 2017, 1(9): 1700163.
- [39] Gu L L, Tavakoli M M, Zhang D Q, *et al.* 3D arrays of 1024-pixel image sensors based on lead halide perovskite nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(44): 9713-9721.
- [40] Zhou C K, Tian Y, Khabou O, *et al.* Manganese-doped one-dimensional organic lead bromide perovskites with bright white emissions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 40446-40451.
- [41] Soufiani A M, Huang F Z, Reece P, *et al.* Polaronic exciton binding energy in iodide and bromide organic-inorganic lead halide perovskites [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(23): 231902.
- [42] Wu K W, Bera A, Ma C, *et al.* Temperature-dependent excitonic photoluminescence of hybrid organometal halide perovskite films [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(41): 22476-22481.
- [43] Sestu N, Cadelano M, Sarritzu V, *et al.* Absorption F-sum rule for the exciton binding energy in methylammonium lead halide perovskites [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(22): 4566-4572.
- [44] Takagi H, Kunugita H, Ema K. Influence of the image charge effect on excitonic energy structure in organic-inorganic multiple quantum well crystals [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(12): 125421.
- [45] Dammak T, Koubaa M, Boukheddaden K, *et al.* Two-dimensional excitons and photoluminescence properties of the organic/inorganic $(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2[\text{PbI}_4]$ nanomaterial [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(44): 19305-19309.
- [46] Hong X, Ishihara T, Nurmikko A V. Dielectric confinement effect on excitons in PbI_2 -based layered semiconductors[J]. *Physical Review B*, 1992, 45(12): 6961-6964.
- [47] Yaffe O, Chernikov A, Norman Z M, *et al.* Excitons in ultrathin organic-inorganic perovskite crystals [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(4): 045414.

- [48] Quan L N, Yuan M J, Comin R, *et al.* Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2649-2655.
- [49] Liu J X, Leng J, Wu K F, *et al.* Observation of internal photoinduced electron and hole separation in hybrid two-dimensional perovskite films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(4): 1432-1435.
- [50] Byun J, Cho H, Wolf C, *et al.* Efficient visible quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(34): 7515-7520.
- [51] Even J, Pedesseau L, Katan C. Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2D hybrid perovskites[J]. *Chemphyschem*, 2014, 15(17): 3733-3741.
- [52] Estes W E, Losee D B, Hatfield W E. The magnetic properties of several quasi two-dimensional Heisenberg layer compounds: a new class of ferromagnetic insulators involving halocuprates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(1): 630-638.
- [53] Zhang S J, Audebert P, Wei Y, *et al.* Synthesis and optical properties of novel organic-inorganic hybrid UV $(R-NH_3)_2 PbCl_4$ semiconductors [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(2): 466-474.
- [54] Cortecchia D, Neutzner S, Srimath K, *et al.* Broadband emission in two-dimensional hybrid perovskites: the role of structural deformation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(1): 39-42.
- [55] Li L N, Sun Z H, Wang P, *et al.* Tailored engineering of an unusual $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_2 Pb_3 Br_{10}$ two-dimensional multilayered perovskite ferroelectric for a high-performance photodetector [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(40): 12150-12154.
- [56] Sun Z H, Liu X T, Khan T, *et al.* A photoferroelectric perovskite-type organometallic halide with exceptional anisotropy of bulk photovoltaic effects [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(22): 6545-6550.
- [57] Saliba M, Matsui T, Seo J Y, *et al.* Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [58] Li X, Ibrahim Dar M, Yi C Y, *et al.* Improved performance and stability of perovskite solar cells by crystal crosslinking with alkylphosphonic acid ω -ammonium chlorides[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(9): 703-711.
- [59] Yang S, Wang Y, Liu P R, *et al.* Functionalization of perovskite thin films with moisture-tolerant molecules[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(2): 15016.
- [60] Zhang F, Ye S, Hao Y Y, *et al.* Improving of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite morphology and crystallinity using different annealing-atmosphere[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, 45(9): 2215-2221.
张帆, 叶帅, 郝玉英, 等. 不同热处理氛围改善 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿薄膜形貌和结晶[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(9): 2215-2221.
- [61] Wang Q, Dong Q F, Li T, *et al.* Thin insulating tunneling contacts for efficient and water-resistant perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6734-6739.
- [62] Wen X R, Wu J M, Ye M D, *et al.* Interface engineering via an insulating polymer for highly efficient and environmentally stable perovskite solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(76): 11355-11358.
- [63] Smith I C, Hoke E T, Solis-Ibarra D, *et al.* A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(42): 11232-11235.
- [64] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 897-903.
- [65] Zhang F, Song J, Zhang L X, *et al.* Film-through large perovskite grains formation via a combination of sequential thermal and solvent treatment [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(22): 8554-8561.
- [66] Yao K, Wang X F, Xu Y X, *et al.* Multilayered perovskite materials based on polymeric-ammonium cations for stable large-area solar cell[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(9): 3131-3138.
- [67] Tsai H, Nie W Y, Blancon J C, *et al.* High-efficiency two-dimensional Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 312-316.
- [68] Mitzi D B. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials

- [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 466-474.
- [69] Zhang X, Munir R, Xu Z, *et al.* Phase transition control for high performance Ruddlesden-Popper perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(21): 1707166.
- [70] Zhang X, Ren X D, Liu B, *et al.* Stable high efficiency two-dimensional perovskite solar cells via cesium doping [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(10): 2095-2102.
- [71] Wang Z P, Lin Q Q, Chmiel F P, *et al.* Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D-3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(9): 17135.
- [72] Yao K, Wang X F, Xu Y X, *et al.* A general fabrication procedure for efficient and stable planar perovskite solar cells: morphological and interfacial control by in-situ-generated layered perovskite [J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 165-175.
- [73] Ma C Y, Leng C Q, Ji Y X, *et al.* 2D/3D perovskite hybrids as moisture-tolerant and efficient light absorbers for solar cells [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(43): 18309-18314.
- [74] Bai Y, Xiao S, Hu C, *et al.* Dimensional engineering of a graded 3D-2D halide perovskite interface enables ultrahigh VOC enhanced stability in the p-i-n photovoltaics [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(20): 1701038.
- [75] Zhang T Y, Dar M I, Li G, *et al.* Bication lead iodide 2D perovskite component to stabilize inorganic α -CsPbI₃ perovskite phase for high-efficiency solar cells [J]. *Science Advances*, 2017, 3(9): e1700841.
- [76] Liao J F, Rao H S, Chen B X, *et al.* Dimension engineering on Cesium lead iodide for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2066-2072.
- [77] Lin Y, Bai Y, Fang Y J, *et al.* Enhanced thermal stability in perovskite solar cells by assembling 2D/3D stacking structures [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(3): 654-658.
- [78] Sendner M, Nayak P K, Egger D A, *et al.* Optical phonons in methylammonium lead halide perovskites and implications for charge transport [J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(6): 613-620.
- [79] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, *et al.* Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [80] Hu H W, Salim T, Chen B B, *et al.* Molecularly engineered organic-inorganic hybrid perovskite with multiple quantum well structure for multicolored light-emitting diodes [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 33546.
- [81] Shirasaki Y, Supran G J, Tisdale W A, *et al.* Origin of efficiency roll-off in colloidal quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(21): 217403.
- [82] Chen W B, Ma H, Ye J X, *et al.* Research progress on quantum dot light emitting diodes [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(11): 110003.
陈雯柏, 马航, 叶继兴, 等. 量子点发光二极管的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(11): 110003.
- [83] Bae W K, Park Y S, Lim J, *et al.* Controlling the influence of auger recombination on the performance of quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2661.
- [84] Kim M H, Schubert M F, Dai Q, *et al.* Origin of efficiency droop in GaN-based light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(18): 183507.
- [85] Mashford B S, Stevenson M, Popovic Z, *et al.* High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(5): 407-412.
- [86] Caruge J M, Halpert J E, Wood V, *et al.* Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers [J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(4): 247-250.
- [87] Hoke E T, Slotcavage D J, Dohner E R, *et al.* Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics [J]. *Chemical Science*, 2015, 6(1): 613-617.
- [88] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, *et al.* Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄ [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 676-678.
- [89] Chondroudis K, Mitzi D B. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(11): 3028-3030.
- [90] Dohner E R, Hoke E T, Karunadasa H I. Self-

- assembly of broadband white-light emitters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1718-1721.
- [91] Dohner E R, Jaffe A, Bradshaw L R, *et al.* Intrinsic white-light emission from layered hybrid perovskites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13154-13157.
- [92] Liang D, Peng Y L, Fu Y P, *et al.* Color-pure violet-light-emitting diodes based on layered lead halide perovskite nanoplates[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6897-6904.
- [93] Xiao Z G, Kerner R A, Zhao L F, *et al.* Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(2): 108-115.
- [94] Zhang S T, Yi C, Wang N N, *et al.* Efficient red perovskite light-emitting diodes based on solution-processed multiple quantum wells [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(22): 1606600.
- [95] Tian Y, Zhou C K, Worku M, *et al.* Light-emitting diodes: highly efficient spectrally stable red perovskite light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(20): 1870142.
- [96] Jia G, Shi Z J, Xia Y D, *et al.* Super air stable quasi-2D organic-inorganic hybrid perovskites for visible light-emitting diodes [J]. *Optics Express*, 2018, 26(2): A66-A74.
- [97] Yang X L, Zhang X W, Deng J X, *et al.* Efficient green light-emitting diodes based on quasi-two-dimensional composition and phase engineered perovskite with surface passivation [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 570.
- [98] Tsai H, Nie W Y, Blancon J C, *et al.* Stable light-emitting diodes using phase-pure ruddlesden-popper layered perovskites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(6): 1704217.
- [99] Gao X Y, Zhang Y, Cui Y X, *et al.* Research progress in organic photomultiplication photodetector [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(7): 070001.
高秀云, 张叶, 崔艳霞, 等. 有机光电倍增探测器的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(7): 070001.
- [100] Wang J J, Zhao Z P, Liu J G. Research progress and development trend of balanced photodetectors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(10): 100001.
王姣姣, 赵泽平, 刘建国. 光平衡探测器研究进展和发展趋势分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(10): 100001
- [101] Ahmad S, Kanaujia P K, Beeson H J, *et al.* Strong photocurrent from two-dimensional excitons in solution-processed stacked perovskite semiconductor sheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 25227-25236.
- [102] Zhou J, Chu Y, Huang J. Photodetectors based on two-dimensional layer-structured hybrid lead Iodide perovskite semiconductors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8 (39), 25660-25666.
- [103] Tan Z J, Wu Y, Hong H, *et al.* Two-dimensional $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ perovskite crystals for high-performance photodetector [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(51): 16612-16615.